

1752



PATENT  
0649-0803P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: YABUKI, Yoshiharu et al. Conf.: 2457  
Appl. No.: 09/956,953 Group: Unassigned  
Filed: September 21, 2001 Examiner: Unassigned  
For: MOISTURE/WETNESS DETECTING METHOD,  
MOISTURE/WETNESS DETECTING LABEL, ARTICLES  
WITH MOISTURE/WETNESS DETECTING FUNCTION,  
AND DETECTING MATERIAL AND METHOD

#3  
C7  
12/20/01

RECEIVED  
DEC 17 2001  
TC 1700

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

December 13, 2001

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicants hereby claim the right of priority based on the following application:


<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-287118	September 21, 2000

A certified copy of the above-noted application is attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

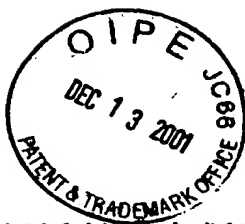
BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By   
Marc S. Weiner, #32,181

MSW:bmp  
0649-0803P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Bind, Stewart, Kolosoff & Bind, LLP  
703/205-8000  
Docket: 0649-0803P  
Appl: 09/456,953  
Yabuki et al  
Filed: 9-21-2001

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-287118

出 願 人

Applicant(s):

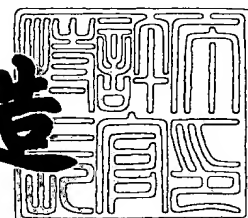
富士写真フイルム株式会社

RECEIVED  
DEC 17 2001  
TC 1700

2001年11月26日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3102046

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-35789

【提出日】 平成12年 9月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G01N 31/00  
G09F 3/02

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 矢吹 嘉治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 石塚 堯夫

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 湿気／水濡れ検知方法、湿気／水濡れ検知ラベルおよび湿気／水濡れ検知機能付き物品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】空間的に隔離された、少なくとも一種の水溶性消色剤および該消色剤との反応により消色する少なくとも一種のメチン染料とを含む構成物を用い、該構成物の消色により湿気または水との接触履歴を検知することを特徴とする湿気／水濡れ検知方法。

【請求項 2】少なくとも一種の水溶性消色剤と、該消色剤との反応により消色する少なくとも一種のメチン染料とを空間的に隔離された状態で支持体上に塗設したことを特徴とする、湿気／水濡れ検知ラベル。

【請求項 3】少なくとも一種の水溶性消色剤と、該消色剤との反応により消色する少なくとも一種のメチン染料とを空間的に隔離された状態で支持体上に塗設した水分検知部を設けた湿気／水濡れ検知機能付き物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カメラ、移動体通信端末、など屋外で用いられる携帯性に優れた精密機器が水没水濡れ等の不正な使用状態を経たものであるかどうかの判定、あるいは湿気や水濡れにより劣化、故障が生じやすい精密機器、薬品などの工業製品、衣料品、食料品、各種記録、文化財などが、運搬や保管中に高温下に置かれたり、雨にぬれたりといった不適切な状態を経たものであるのかの判定ができる水濡れ検知方法、それに用いられる水濡れ検知シート、及びその検知シートを具備した製品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

雨、水等が機器内部に浸透し、故障が発生しやすい携帯電話等の電子機器や精密機器において、メーカーの製品保証期間内に故障が発生して修理を行なう場合、その故障の原因を特定し、メーカーの保証責任の有無を判別する必要がある。

また、湿気や水濡れにより劣化、故障が生じやすい精密機器や薬品などの工業製品、衣料品、食料品、各種記録、あるいは文化財などの物品が、輸送や保管時に高温下に置かれたり、雨にぬれたりといった不適切な状態を経たものであるのかを判定して委託業者の責任を判別する必要がある。

そのため、故障や劣化の原因となった輸送条件、保管条件、あるいは使用条件下での高温暴露や水濡れの経緯の確認が必要とされ、その簡便で正確な検知方法の開発がおおきな課題となっていた。

### 【 0 0 0 3 】

特開平5-265143や特開平5-232635号には水分検出手段として、水易溶性物質、脱結晶水化合物のように水と接触すると変色、変形するもの、具体例としては、東洋濾紙（株）製の水分試験紙、あるいはオブラート、低分子ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウムのような水易溶性物質、あるいは無水硫酸銅、無水塩化コバルトのような脱結晶水化合物などが挙げられているが、簡便性を欠いていたり、判定の明瞭性が十分でないなどの問題があった。

特開平9-325698には、水溶性フィルムを窓状に有する耐水溶性の水濡れ検地シートが開示されている。また、特開平10-2893には水をはじきにくい用紙に水溶性染料を含有した水無平版用印刷インキを印刷した水濡れ感知印刷物が開示されている。前者は水濡れにより水溶性フィルムが溶解すること、後者は水に濡れた際に水溶性インキが印刷部分から溶け出して非印刷部分に染み出すことでそれぞれ視覚的に感知するものであるが、いずれの場合も判定の目安の明瞭さの点でまだまだ問題があった。

特開2000-105230には、電子受容性顕色化合物及び電子供与性呈色化合物からなる、水との接触により消色する発色剤組成物を用いた水濡れ検知方法、水濡れ検知ラベルが開示されている。

しかしながら、上記のいずれの方法も、水濡れには至らない高温下の暴露の経緯を判定することは、ほとんど不可能であった。

### 【 0 0 0 4 】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、屋外で用いられる携帯性に優れた精密機器が水没水濡れ等の不正な使

用状態を経たものであるかどうか、あるいは湿気や水濡れにより劣化、故障が生じやすい物品が、運搬や保管中に高温下に置かれたり、雨にぬれたりといった不適切な状態を経たものであるかどうかの判定ができる湿気／水濡れ検知方法の提供することを目的とする。

また、本発明は、高温暴露や水濡れを検知したい物品の外部あるいは内部に貼り付けることで、高温暴露や水濡れの履歴を検知できる湿気／水濡れ検知ラベルを提供することを目的とする。

さらに本発明は、上記の湿気や水濡れを検知する方法や検知ラベルにより、高温暴露や水濡れの履歴を簡便に判定できる機能を有する物品の提供を目的とする。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の上記課題は、以下の発明により達成された。

(1) 空間的に隔離された、少なくとも一種の水溶性消色剤および該消色剤との反応により消色する少なくとも一種のメチン染料よりなる構成物を用い、該構成物の消色により湿気または水との接触履歴を検知することを特徴とする湿気／水濡れ検知方法。

(2) 少なくとも一種の水溶性消色剤と、該消色剤との反応により消色する少なくとも一種のメチン染料とを空間的に隔離された状態で支持体上に塗設したことを特徴とする、湿気／水濡れ検知ラベル。

(3) 少なくとも一種の水溶性消色剤と、該消色剤との反応により消色する少なくとも一種のメチン染料とを空間的に隔離された状態で支持体上に塗設した水分検知部を設けた湿気／水濡れ検知機能付き物品。

(4) (1) ～ (3) に記載の該水溶性消色剤が亜硫酸イオンもしくは水酸イオンを与える化合物またはヒドロキシルアミンである。

#### 【 0 0 0 6 】

銀塩写真では、感度や分光特性を調整するためにメチン染料が用いられているが、それらは処理時に処理液中の求核剤、例えば亜硫酸イオンや水酸イオン、ヒドロキシルアミンなど、により速やかに消色しなければならず、そのような特性を有する多くの消色性のよい染料が開発されてきた。

本発明の湿気／水濡れ検知方法、検知シートおよび該技術を組み込んだ物品は、水溶性が高く求核性に富む消色剤が、銀塩写真で開発された消色性に優れたメチン染料と接触した際に、速やかに消色する性質を利用したものであり、使用の際の簡便性、検出手段としての感度および判定の明瞭性といった優れた特徴を持つ。

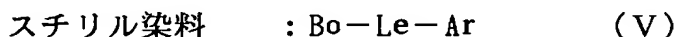
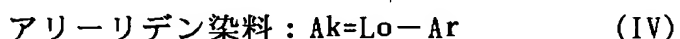
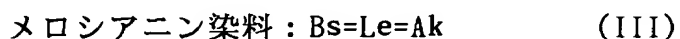
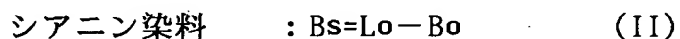
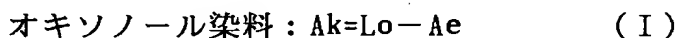
## 【0007】

## 【発明の実施の形態】

本発明で用いることができる水溶性消色剤は、メチン染料と反応して消色せしめるものであればどのようなものであっても良い。例として、亜硫酸イオンまたは水酸イオンを与える化合物、ヒドロキシルアミン、メチルアミンやジメチルアミンなどの1または2級アミン、グアニジン、アミジン、などを挙げるができる。なかでも亜硫酸イオンまたは水酸イオンを与える化合物、ヒドロキシルアミンが好ましく、亜硫酸イオンを与える化合物が特に好ましい。

## 【0008】

本発明で用いることができる消色性メチン染料としては、次の一般式（I）、（II）、（III）、（IV）、（V）、で挙げられるものが好ましく用いられる。



式中、Akはケト型酸性核であり、Aeはエノール型酸性核であり、Bsは塩基性核であり、Boは塩基性核のオニウム体であり、Arは芳香族炭素環または芳香族複素環であり、Loは奇数個のメチンよりなるメチン鎖であり、そしてLeは偶数個のメチンよりなるメチン鎖である。但し、一般式（I）～（V）の化合物は1分子中に、水溶性を与える基（例えばスルホ基、燐酸基、カルボキシル基、スルホンアミド基、アリールスルファモイル基、スルホンルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基、オキシノール色素のエノール基、フェノール性水酸基）を有することが好ましい。



## 【0009】

染料に水溶性を与える基は、スルホ基、燐酸基などのように中性状態で水溶性を付与する基である場合には、水溶性染料として水に溶解させて使用される。あるいはまた、カルボキシル基、スルホンアミド基、アリールスルファモイル基、スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基、オキシノール色素のエノール基、フェノール性水酸基などのように中性以上のpHになって初めて水溶性を付与する基である場合には、固体微粒子分散物の形で使用される。染料を固体微粒子分散物の形で使用すると、湿気との反応性を任意に制御できるので、湿気に対する感度を調整できること、染料の保存性が向上すること、などの特徴が付与できる。

## 【0010】

AkまたはAeで表される酸性核は、環状のケトメチレン化合物または電子吸引性基によって挟まれたメチレン基を有する化合物が好ましい。環状のケトメチレン化合物の酸性核の例としては、2-ピラゾリン-5-オン、ロダニン、ヒダントイン、チオヒダントイン、2,4-オキサゾリジンジオン、イソオキサゾロン、バルビツール酸、チオバルビツール酸、インダンジオン、ジオキソピラソロピリジン、ヒドロキシピリジン、ピラゾリジンジオン、2,5-ジヒドロフラン-2-オン、ピロリン-2-オンを挙げることができ、好ましくは2-ピラゾリン-5-オン、イソオキサゾロン、バルビツール酸、ジオキソピラソロピリジン、ヒドロキシピリジンである。これらの酸性核は置換基を有していても良い。これらの酸性核のメチン基との結合位置は炭素原子であることが好ましい。

## 【0011】

電子吸引性基によって挟まれたメチレン基を有する化合物は $Z^1CH_2Z^2$ と表すことができ、ここに $Z^1$ ,  $Z^2$ は各々 $-CN$ ,  $-SO_2R^1$ ,  $-COR^1$ ,  $-COOR^2$ ,  $-CONHR^2$ ,  $-SO_2NHR^2$ ,  $-C[=C(CN)_2]R^1$ , または $-C[=C(CN)_2]NHR^1$ を表す。 $R^1$ はアルキル基、アリール基、または複素環基を表し、 $R^2$ は水素原子、または $R^1$ で表される基を表し、そしてこれらはそれぞれ置換基を有していても良い。

## 【0012】

Beで表される塩基性核の例としては、ピリジン、キノリン、インドレニン、オキサゾール、イミダゾール、チアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、オキサゾリン、ナフトオキサゾール、ピロールを挙げることができる。これらはそれぞれ置換基を有していてもよい。これらの塩基性核のメチン基との結合位置は炭素原子であることが好ましい。

## 【0013】

Arで表される芳香族炭素環の例としては、フェニル基、ナフチル基を挙げることができ、それぞれ置換基を有していても良い。特にジアルキルアミノ基、水酸基、アルコキシ基が置換したフェニル基が最も好ましい。Arで表される芳香族複素環基（芳香族複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基）の複素環の例としては、ピロール、インドール、フラン、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、インドリジン、キノリン、カルバゾール、フェノチアジン、フェノキサジン、インドリン、チアゾール、ピリジン、ピリダジン、チアジアジン、ピラン、チオピラン、オキサジアゾール、ベンゾキノリン、チアジアゾール、ピロロチアゾール、ピロロピリダジン、テトラゾール、オキサゾール、クマリン、およびクマロンを挙げることができる。これらはそれぞれ置換基を有していても良い。これらの芳香族複素環基のメチン基との結合位置は炭素原子であることが好ましい。

## 【0014】

Lo, および Le で表されるメチン基は、置換基を有していても良く、その置換基同士が連結して5または6員環（例えばシクロペンテン、シクロヘキセン）を形成していても良い。

## 【0015】

上述した各基が有してもよい置換基は、特に制限はない。例えばスルホ基、リン酸基、カルボキシル基、炭素数1～10のスルホンアミド基（例えばメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、n-オクタンスルホンアミド）、炭素数0～10のスルファモイル基（例えば無置換のスルファモイル、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル、ブチルスルファモイル）、炭素数2～10のスルホニルカルバモイル基（例えばメタンスルホニルカル

バモイル、プロパンスルホニルカルバモイル、ベンゼンスルホニルカルバモイル)、炭素数1~10のアシルスルファモイル基(例えばアセチルスルファモイル、プロピオニルスルファモイル、ピバロイルスルファモイル、ベンゾイルスルファモイル)、炭素数1~8の鎖状または環状のアルキル基(例えばメチル、エチル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、シクロプロピル、シクロヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチル、ベンジル、フェネチル、4-カルボキシベンジル、2-ジエチルアミノエチル)、炭素数2~8のアルケニル基(例えばビニル、アリル)、炭素数1~8のアルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ)、ハロゲン原子(例えばF, Cl, Br)、炭素数0~10のアミノ基(例えば無置換のアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、カルボキシエチルアミノ)、炭素数2~10のエステル基(例えばメトキシカルボニル)、炭素数1~10のアミド基(例えばアセトアミド、ベンズアミド)、炭素数1~10のカルバモイル基(例えば、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル)、炭素数6~10のアリール基(例えばフェニル、ナフチル、4-カルボキシフェニル、3-カルボキシフェニル、3, 5-ジカルボキシフェニル、4-メタンスルホンアミドフェニル、4-ブタンスルホンアミドフェニル)、炭素数6~10のアリーロキシ基(例えばフェノキシ、4-カルボキシフェノキシ、3-メチルフェノキシ、ナフトキシ)、炭素数1~8のアルキルチオ基(例えばメチルチオ、エチルチオ、オクチルチオ)、炭素数6~10のアリールチオ基(例えばフェニルチオ、ナフチルチオ)、炭素数1~10のアシル基(例えばアセチル、ベンゾイル、プロパノイル)、炭素数1~10のスルホニル基(例えばメタンスルホニル、ベンゼンスルホニル)、炭素数1~10のウレイド基(例えばウレイド、メチルウレイド)、炭素数2~10のウレタン基(例えばメトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ)、シアノ基、水酸基、ニトロ基、複素環基(例えば、5-カルボキシベンゾオキサゾール環、ピリジン環、スルホラン環、フラン環、ピロール環、ピロリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、ピリミジン環)等を挙げることができる。

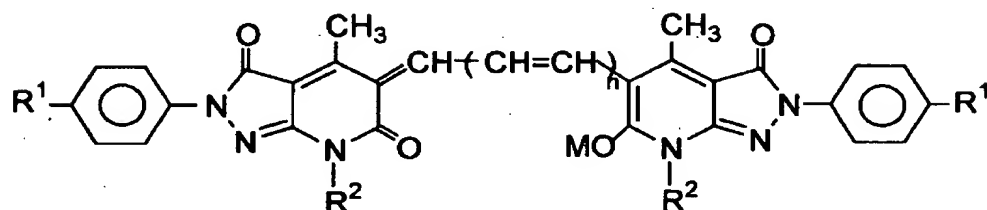
以上挙げた一般式(I)から(V)までの染料のうち、一般式(I)、(IV)、(V)の染料が好ましく、一般式(I)、(IV)が更に好ましく、一般式(I)

が最も好ましい。

以下に本発明に用いられる一般式 (I) ~ (V) で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0016】

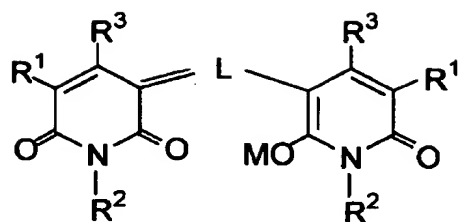
【化1】



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	M	n
1	SO <sub>3</sub> K	H	H	1
2	SO <sub>3</sub> Na	H	H	2
3	-CO <sub>2</sub> Na	H	Na	1
4	-CO <sub>2</sub> H	H	H	1
5	-SO <sub>3</sub> K		K	1
6	-SO <sub>3</sub> K	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> K	K	1
7	-CO <sub>2</sub> H		H	1
8	-CO <sub>2</sub> H		H	2
9	-SO <sub>3</sub> Na	-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na	Na	1
10	-SO <sub>3</sub> K	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	K	1

【0017】

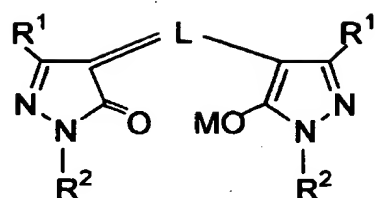
【化 2】



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	L	M
11	CN		CH <sub>3</sub>	=CH-(CH=CH) <sub>2</sub>	K
12	CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na	CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-	Na
13	-CONH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na	CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-	Na
14	-CONH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> K	CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-	K
15	-CN		CH <sub>3</sub>		K
16	-CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> K	-CO <sub>2</sub> K	=CH-CH=CH-	K
17	H		CH <sub>3</sub>		Na

【0018】

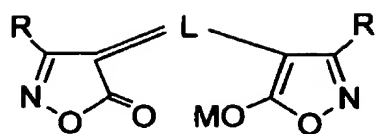
【化 3】



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	L	M
18	CN		=CH-CH=CH-CH=CH-	Na
19	CN		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{=CH-CH=C-CH=CH-} \end{array}$	Na
20	CN		=CH-CH=CH-	K
21	CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> K	=CH-CH=CH-	K
22	-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		=CH-CH=CH-	H
23	-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		=CH-	H
24	-CO <sub>2</sub> H		=CH-(CH=CH) <sub>2</sub>	H
25	-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		=CH-(CH=CH) <sub>2</sub>	H
26	-COCH <sub>3</sub>		=CH-(CH=CH) <sub>2</sub>	H
27	-CONHCH <sub>3</sub>		 =CH-CH=C-CH=CH-	H

【0019】

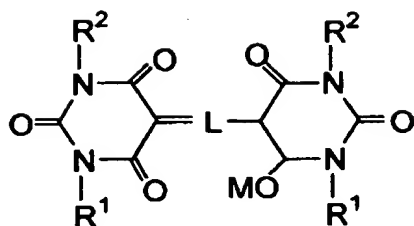
【化 4】



	R	L	M
28		$\text{=CH-CH=CH-CH=CH-}$	H
29		$\text{=CH-CH=CH-}$	K
30		$\text{=CH-CH=CH-}$	Na
31	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$\text{=CH-CH=CH-CH=CH-}$	H

【0020】

【化 5】

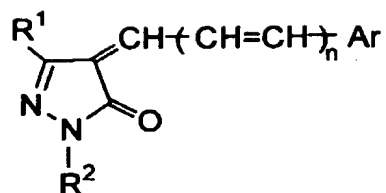


	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	L	M
32	H		=CH-(CH=CH) <sub>2</sub>	H
33	H		=CH-(CH=CH) <sub>2</sub>	H
34	H		=CH-CH=CH-	H
35	H		=CH-CH=C( <sup>CONH<sub>2</sub></sup> )-CH=CH-	H
36	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na	=CH-CH=CH-	H
37	-CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na	=CH-CH=CH-CH=CH-	Na

【0021】



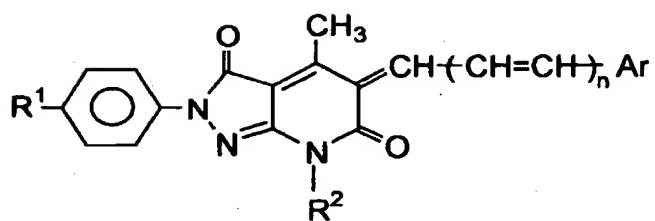
【化 6】



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar	n
38	CN			0
39	CN			1
40				0
41	-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			1
42	CN			0
43	CH <sub>3</sub>			0
44	-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			0
45	CH <sub>3</sub>			0

【0022】

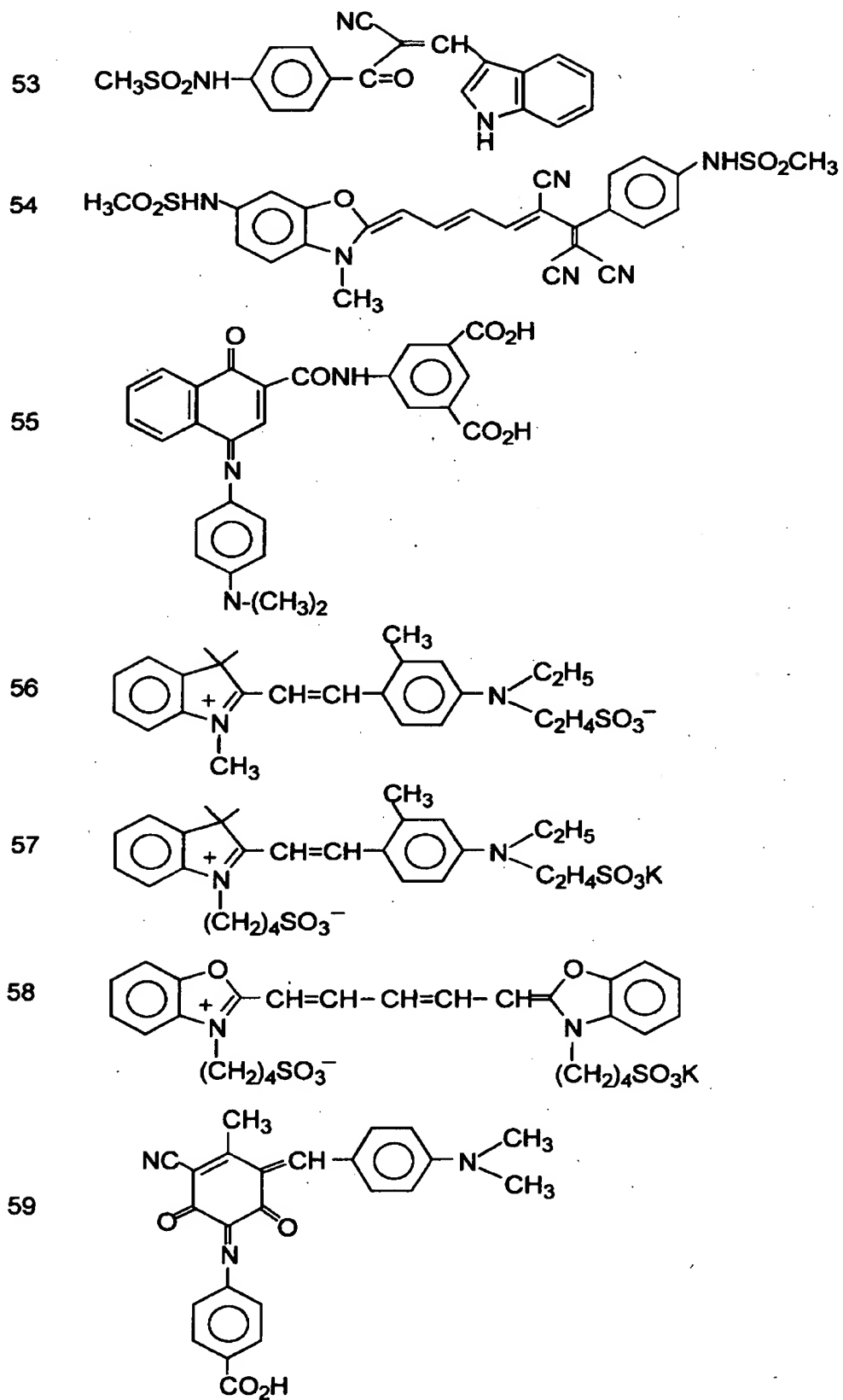
【化 7】



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar	n
46	-CO <sub>2</sub> H			1
47	-CO <sub>2</sub> H			0
48	-CO <sub>2</sub> H	H		0
49	-CO <sub>2</sub> H	H		1
50	-CO <sub>2</sub> H	H		0
51	-CO <sub>2</sub> H	H		0
52	-CO <sub>2</sub> H	H		0

【0023】

【化 8】



【0024】

本発明に用いられる消色性染料は、エフ・エム・ハーマー (F.M.Harmer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ・シアニンダイズ・アンド・リレイテッド・コンパウンズ (Heterocyclic Compounds Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウイリー・アンド・サンズ (John Wiley and Sons)、ニューヨーク、ロンドン、1964年、特開平6-313939号、および国際特許WO 88/04794号、等に記載されている方法またはその方法に準じて合成できる。

【0025】

本発明の一般式 (I) ~ (V) で表される化合物は、検知ラベルの染料層に、以下のような種々の方法で導入することができる。

- ・染料化合物を直接分散させる方法。
  - ・染料化合物を適当な溶媒（例えば水、メタノール、エタノール、プロパノール、特開昭48-9715号や米国特許第3,756,830号明細書に記載のハロゲン化アルコール、アセトン、N,N-ジメチルホルムアミド、ピリジン等、あるいはこれらの混合溶媒など）の中に溶解され、溶液の形で添加する方法。
- このうち水、メタノール、または水/メタノール混合溶媒を用いるのが好ましい。

【0026】

一般式 (I) ~ (V) で表される消色性染料は、微粉末（微結晶粒子）の固体分散物として用いても良い。固体分散物として使用することで、染料の拡散を抑制することができ、滲みが少なくなって水濡れ履歴のサインが明瞭になる結果、目視の判定が容易となる。染料の微（結晶）粒子固体分散物は、所望により適当な溶媒（水、アルコールなど）を用い、分散剤の存在下での公知の微細化方法（例えば、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル）を用い機械的に調製することができる。また、染料の微（結晶）粒子は、分散剤を用いて、染料を適当な溶媒中で溶解した後、染料の貧溶媒に添加して微結晶を析出させる方法や、pHをコントロールさせることによってまず染料を溶解させ、その後pHを変化させて微結晶化する方

法などを利用して得ることができる。このようにして得た染料の微（結晶）粒子を適当なバインダー中に分散させることによってほぼ均一な粒子の固体分散物として調製することができる。具体的な方法については、特開昭56-12639号、同55-155350号、同55-155351号、同63-27838号、同63-197943号の各公報、欧州特許15601号明細書に記載がある。さらに、染料が吸着した金属塩微粒子を用いてもよい。この方法は、米国特許2719088号、同2496841号、同2496843号の各明細書、特開昭60-45237号公報に記載がある。

## 【0027】

本発明の一般式（I）～（V）で表される染料は、目視で認識できる任意の量を使用できるが、光学濃度が0.5ないし3.0の範囲になるように使用するのが好ましい。添加量としては0.5～1000mg/m<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは1～500mg/m<sup>2</sup>であり、さらに好ましくは5～200mg/m<sup>2</sup>である。

## 【0028】

上記消色剤および水溶性染料を担持するバインダーとしては親水性のポリマーバインダー（例えばポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、セルロースおよびその誘導体、アルギン酸およびその塩、カルボキシビニルポリマー、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、アラビアゴム、カラギナン、カンテン、ペクチン、でんぷんなど）等があげられる。中でもゼラチン、ポリビニルアルコールが好ましく、特にゼラチンが好ましい。

## 【0029】

さらに本発明においては、染料を固定したり、消色性を改良したり、分散性を良くしたり、発色体や消色体の保存性を改良する目的から、さらに添加剤を含んでもよい。

あるいはまた、消色剤（求核剤）の保存安定性を高める目的から添加剤を使用しても良い。添加剤の例としては、界面活性剤、染料の褪色を防止する褪色防止剤およびUV剤、親水性バインダーの吸湿性の調整のための硬膜剤、および防腐剤を

挙げることができる。これら添加剤についてはハロゲン化銀写真感光材料で使用されているものが好ましく、好ましい例としては特開昭62-215272号やリサーチディスクロージャー (Research Disclosure) Vol. 176 (1978、XI)、D-17643に記載が有る。このほか、染料の拡散を防止して滲みを防止し、検知の目視認識を高めるために媒染剤（好ましい例としては、米国特許2548564号、同4124386号、同3625694号の各明細書に記載がある）や検知ラベルのシェルフライフを高めるための消色剤（求核剤）の保存安定剤（例えば、亜硫酸イオン使用時のアスコルビン酸等の還元剤）も使用することができる。

検知ラベルとして用いるときには、該消色性染料の他にさらなる非消色性の染料を併用してもよい。非消色性の染料を使用しない場合には、消色した部分と消色していない部分で白と有色のコントラストをつけるのに対し、非消色性の染料を使用することで有色と有色のコントラストをつけることができ、目視での確認をさらに容易にすることができる。

#### 【0030】

検知ラベルの作成について説明する。検知ラベルは、支持体上に消色剤と消色性染料が親水性バインダーと共にそれぞれ別層に塗布されて空間的に隔てられたものであり、湿度や水分の作用により染料および／または消色剤が拡散接触する結果、消色するものである。これら2つの層の間には、拡散性を時間的に制御するために親水性の中間層が存在しても良いし、あるいは部分的に拡散性を制御するために疎水性の隔離壁が存在しても良い。部分的に拡散性を制御する、すなわち部分的に消色性を制御するための疎水性隔離壁を利用することで、拡散性がON/OFF制御される結果、文字や記号などを浮かびあがらせ、判別を容易なものとすることができる。

#### 【0031】

支持体は透明でも不透明であっても良く、また、耐水性であっても透湿性であってもよい。耐水性支持体としては、合成紙（ポリオレフィン系、ポリスチレン系等）、プラスチックフィルム（硝酸セルロース、酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ

エチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミドなどの半合成または合成高分子からなるフィルム)、ラミネート紙(バライタ層またはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ブテン共重合体等 $\alpha$ -オレフィンポリマーを塗布またはラミネートした紙)、金属が蒸着されたプラスチックフィルム、金属箔、金属箔がラミネートされたプラスチックフィルム、合成樹脂またはエマルジョン含浸紙、が例としてあげられる。

透湿性支持体としては、原紙、上質紙、中質紙のような非塗工紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙のような塗工紙、が好ましく用いられる  
検知する物品に貼り付けるために、耐水性支持体の裏面には粘着層を有することが好ましく、未使用時には粘着層はリケイ紙が付着されている。検知ラベルの大きさ、形状等は特に制限はない。

本発明の検知方法、検知ラベルは、輸送あるいは保管すべき物品そのもの、あるいはダンボール箱などの包装表面に施すことができる。物品としては、湿気による劣化が心配されるもの、例えばコンピューター、通信機器などの精密機器、薬品、各種記録、食品、衣類、文化財などへ適用できる。

## 【 0 0 3 2 】

### 【実施例】

#### 実施例 1

##### <支持体、保護シート>

紙支持体上に、酸化アルミニウムで表面処理した二酸化チタンを樹脂に対し 1 8 重量%含有したポリエチレンラミネート層を設けた。 作製したラミネート付き紙支持体の半量を用いて、一方の側にはコロナ放電処理後ゼラチン下塗りを設け、他方には離型紙付きの粘着層を設け支持体を作製した。残りの半量のラミネート付き紙支持体を保護シートとして用いた。

##### <染料層>

水 1 0 0 m l に、染料 ( 1 ) を 3 g、ゼラチン 5 g を混合し、 3 0 分間攪拌した。さらに 5 0 ℃ で 3 0 分間攪拌したのち、ホルマリン ( 3 5 % ) を 2 m l 添加した。次いでこの染料のゼラチン溶液を、上記支持体上にバーコーターを用いて膜厚 3  $\mu$  となるように

塗布し、60～100℃の熱風で乾燥させた。

#### ＜隔離層（表示層）＞

市販の両面テープから、一辺が約5mmの「NG」という文字を2cm間隔で打抜いた。片方の離型紙をはがし、染料層の上に接着して隔離層（表示層）を形成させた。

#### ＜消色層＞

水100mlに、亜硫酸ナトリウム3g、ゼラチン5gを混合し、30分間攪拌した。さらに50℃で30分間攪拌したのち、ホルマリン（35%）を2ml添加した。次いでこの染料のゼラチン溶液を、上記保護シートにバーコーターを用いて膜厚5μとなるように塗布し、60～100℃の熱風で乾燥させた。

#### ＜検知シートの作製＞

隔離層の離型紙をはがし、消色層に接着し、検知シートA-1を完成させた。

#### 【0033】

##### 実施例2

実施例1において、染料層と消色層を入れ替える以外は同様にして検知シートB-1を作製した。

##### 実施例3

実施例1および実施例2において、染料（1）を表1に示す染料に替えた以外は同様にして、検知シートA-2からA-8およびB-2からB-8を作製した。

#### 【0034】

##### 比較例

実施例1の消色層の形成において、亜硫酸ナトリウムの添加をやめる以外は同様にして検知シートCを作製した。

##### 評価

検知センサー1～10の保護シートを剥離したのち下記条件下に置いた。試験終了後NGマークを観察し、湿度センサー能を確認した。結果を表1に示す。

- a. 50℃湿度98%の条件下で1時間放置
- b. 25℃湿度40%の条件下で3日放置
- c. 1秒間水に浸漬。



【 0 0 3 5 】

【表 1】

表 1

検知センサー	染料	a	b	c
A-1	1	○	●	○
A-2	5	○	●	○
A-3	1 2	○	●	○
A-4	1 5	○	●	○
A-5	1 8	○	●	○
A-6	3 4	○	●	○
A-7	3 8	○	●	○
A-8	4 6	○	●	○
B-1	1	○	●	○
B-2	5	○	●	○
B-3	1 2	○	●	○
B-4	1 5	○	●	○
B-5	1 8	○	●	○
B-6	3 4	○	●	○
B-7	3 8	○	●	○
B-8	4 6	○	●	○
C	1	●	●	●

【 0 0 3 6 】

○ : NGマークが消色

● : NGマークが消色しない

一方、保護シートを剥離しない検知シートを同様の条件下に放置し、観察時に保護シートを剥離して同様に評価した。何れのサンプルもNGマークに消色は認められなかった。

以上の実施例により、本発明のセンサーは高湿度および水濡れに対し敏感に反応し、NGマークが明瞭に読み取れる一方、通常の保存条件下では消色は起こらない。また保護シートで被覆した条件下（シェルフライフ）でも安定である。

【 0 0 3 7 】

【発明の効果】

本発明方法においては、発色剤組成物が湿気あるいは水で濡れることによって非可逆的に消色し、試験条件にさらされる前の非消色状態、および試験後の消色状態が安定して得られるので、明瞭で信頼性の高い湿気／水濡れ検知が可能である。あるいは試験条件下の濃度がある程度低下した状態で湿気を断つことで、その濃度から湿度×時間の履歴を知ることができる。この方法を用いた本発明の検知ラベルは、検知したい物品や包装表面に貼りつけるだけで、簡便に、かつ、高い信頼性で湿気／水濡れの履歴を検知できる。また、本発明の方法または本発明の検知ラベルによる検知機能付き物品は、製品出荷後の輸送あるいは保管時の履歴を簡便に判定できるので、好適に利用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 精密機器、工業製品等が不適切な状態を経たものであるか否かの判定が可能な湿気／水濡れ検知方法を提供する。

【解決手段】 空間的に隔離された、少なくとも一種の水溶性消色剤および該消色剤との反応により消色する少なくとも一種のメチン染料よりなる構成物を用い、該構成物の消色により湿気または水との接触履歴を検知することを特徴とする湿気／水濡れ検知方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社